

BEST AVAILABLE COPY

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 195 411 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.04.2002 Patentblatt 2002/15

(51) Int Cl.7: C09B 41/00, C09B 67/00,
C09B 67/20

(21) Anmeldenummer: 01122054.8

(22) Anmeldetag: 14.09.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstattungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 05.10.2000 DE 10049200

(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Dietz, Erwin, Dr.
61462 Königstein (DE)
• Weber, Joachim, Dr.
65929 Frankfurt am Main (DE)
• Schnaitmann, Dieter, Dr.
65817 Eppstein (DE)

• Wille, Christian, Dr.
69469 Weinheim (DE)
• Unverdorben, Leonhard, Dr.
61130 Nidderau (DE)
• Saitmacher, Klaus, Dr.
65830 Kriftel (DE)
• Jung, Jörg, Dr.
65439 Flörsheim (DE)
• Schiffer, Kristina, Dr.
61352 Bad Homburg v.d. Höhe (DE)

(74) Vertreter: Hütter, Klaus, Dr. et al
Clariant Service GmbH
Patente, Marken, Lizenzen
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Kupplungskomponenten einzeln oder in Mischung und ein oder mehrere kupplungsfähige Diazoniumsalze einzeln oder in Mischung in Form ihrer Lösungen oder als Suspensionen in einem Mikrojetreaktor durch Düsen in einem von einem Gehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt werden, wobei über eine Öffnung im Gehäuse in den Reaktorraum ein Gas

oder eine verdampfende Flüssigkeit zur Aufrechterhaltung einer Gasatmosphäre im Reaktorraum eingeleitet wird, und die entstehende Lösung oder Suspension des Produkts und das Gas oder die verdampfte Flüssigkeit durch eine weitere Öffnung im Gehäuse durch Überdruck auf der Gas Eintrittsseite oder durch Unterdruck auf der Produkt- und Gasaustrittsseite aus dem Reaktor entfernt wird.

EP 1 195 411 A1

EP 1 195 411 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein umweltfreundliches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen.

5 [0002] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind mit Azofarbstoffen solche Azofarbstoffe und Azopigmente gemeint, die mittels der Azokupplungsreaktion aus einem Diazoniumsalz und einer CH-aciden Verbindung, im folgenden auch Kupplungskomponente genannt, hergestellt werden (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, "Azo Dyes" und "Azo Pigments"; und DIN 55943). Technisch werden sie konventionell im Batch-Verfahren hergestellt. Es sind auch kontinuierliche Misch-Verfahren in Mischdüsen und Durchflußreaktoren beschrieben (beispielsweise in EP-A-0 244 886).

10 [0003] Ein gemeinsames Merkmal dieser Verfahren ist die Notwendigkeit der genauen Kontrolle und Einhaltens der Verfahrensparameter: beispielsweise sind Temperatur, Zeit, Durchmischung und Farbstoffkonzentration, beispielsweise bei Azopigmenten die Suspensionskonzentration, entscheidend für die Ausbeute, die coloristischen Eigenschaften und die Echtheiten der erhaltenen Azofarbstoffe sowie deren Qualitätskonstanz. Auch ist der scale-up von neuen Produkten vom Labormaßstab in den großtechnischen Maßstab bei Batch-Verfahren aufwendig und kann Schwierigkeiten bereiten, da beispielsweise Kessel- und Rohrgeometrien oder Wärmeübergänge großen Einfluss auf Korngröße, Korngrößenverteilung von Azopigmenten und auf die coloristische Eigenschaften haben.

15 [0004] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein umweltfreundliches, wirtschaftliches, technisch zuverlässiges und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen durch die Azokupplungsreaktion zu finden, das sich universell für die Herstellung sowohl von Azopigmenten als auch von Azofarbstoffen eignet, bei dem eine optimale Durchmischung der Reaktanden gegeben ist, das gegebenenfalls mit den bei der Herstellung von Azofarbstoffen bekannten Maßnahmen, wie Einsatz von Lösungsmitteln oder Hilfsmitteln, kombiniert werden kann, bei dem die gewünschten Verfahrensparameter möglichst konstant eingehalten werden können und der scale-up einfach zu bewerkstelligen ist.

20 [0005] Es ist bekannt, bestimmte chemische Umsetzungen in Mikroreaktoren durchzuführen (beispielsweise DE-A-3 928 488). Mikroreaktoren sind beispielsweise aus Stapeln von strukturierten Platten mit Mikrokanälen aufgebaut und in der DE 39 26 466 C2 und US-A-5,534,328 beschrieben. In der US-A-5,811,062 wird darauf hingewiesen, dass Mikroreaktoren vorzugsweise für Reaktionen benutzt werden, die keine Feststoffe benötigen oder produzieren, da die Mikrokanäle sehr leicht verstopfen.

25 [0006] Es wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemäße Aufgabe überraschenderweise durch den Einsatz eines Mikrojetreaktors gelöst werden kann.

30 [0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktanden, das sind die Kupplungskomponente und das Diazoniumsalz, in Form ihrer Lösung oder als Suspension in einem Mikrojetreaktor zweckmäßigerweise über eine oder mehrere Pumpen, vorzugsweise Hochdruckpumpen, durch Düsen in einem von einem Gehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt werden, wobei über eine Öffnung im Gehäuse in den Reaktorraum ein Gas oder eine verdampfende Flüssigkeit zur Aufrechterhaltung einer Gasatmosphäre im Reaktorraum, insbesondere im Kollisionspunkt der Strahlen, gegebenenfalls auch zur Kühlung, eingeleitet wird und die entstehende Lösung oder Suspension des Produkts und das Gas oder die verdampfende Flüssigkeit durch eine weitere Öffnung im Gehäuse durch Überdruck auf der Gaseintrittsseite oder durch Unterdruck auf der Produkt- und Gasaustrittsseite aus dem Reaktor entfernt wird.

35 [0008] Für die erfindungsgemäße Herstellung von Azofarbstoffen ist eine intensive, schnelle, gleichmäßige und reproduzierbare Durchmischung der Reaktanden erforderlich. Dies wird dadurch erreicht, dass die eingesetzten Reaktanden unter einem Druck von mindestens 10 bar, bevorzugt mindestens 50 bar, insbesondere von 50 bis 5000 bar, in den Reaktorraum gespritzt werden.

40 [0009] Um Materialverschleiß an den inneren Oberflächen des Gehäuses zu vermeiden, wird der Kollisionspunkt in den materialfernen Gasraum verlegt. Unter "materialfern" wird dabei verstanden, dass in der Umgebung des Kollisionspunkts der Strahlen durch das eingeleitete Gas oder verdampfende Flüssigkeit eine Gasatmosphäre aufrechterhalten wird. Dies bedeutet, dass der Kollisionspunkt, in dem die Strahlen aufeinandertreffen, nicht an einer Gefäßwand oder einer Rohrwand anliegt. Dadurch wird Materialverschleiß verhindert, der dort auftreten würde, wo Kavitation an Materialwänden stattfindet. Zu Kavitation kommt es besonders bei Einsatz von hohen Drücken, insbesondere bei Drücken über 3000 bar. Des Weiteren werden die kollidierenden Strahlen durch die Gasatmosphäre vor ihrem Zusammenprall nicht abgebremst, wie es beispielsweise der Fall wäre, wenn sie durch eine Flüssigkeit passieren müssten.

45 [0010] Das Material der Düsen soll möglichst hart und dadurch verschleißarm sein, es kommen beispielsweise Keramiken, wie Oxide, Carbide, Nitride oder Mischverbindungen daraus in Betracht, wobei vorzugsweise Aluminiumoxid, insbesondere als Saphir oder Rubin, eingesetzt wird, aber auch Diamant besonders geeignet ist. Es können als Hartstoffe auch Metalle, insbesondere gehärtete Metalle, in Betracht. Die Bohrungen der Düsen haben Durchmesser von kleiner als 2 mm, vorzugsweise kleiner 0,5 mm und insbesondere kleiner als 0,4 mm.

50 [0011] Der Mikrojetreaktor kann prinzipiell als Zwei-, Drei- oder Mehrstrahlreaktor ausgeführt werden, bevorzugt ist

EP 1 195 411 A1

die Zweistrahl-Ausführung. Bei einer Anordnung mit zwei Strahlen treffen die Strahlen bevorzugt frontal (Winkel zwischen den Strahlen 180°) aufeinander, bei einer Dreistrahl-Anordnung ist ein Winkel von 120° zwischen den Strahlen zweckmäßig. Günstigerweise können die Düsen in einer auf den gemeinsamen Kollisionspunkt justierbaren Vorrichtung gelagert sein. Durch diese unterschiedlichen Ausführungsformen können beispielsweise für die Reaktion erforderliche, unterschiedliche Volumenverhältnisse der Lösungen oder Suspensionen der Kupplungskomponente und des

[0012] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Lösung oder die Suspension der Kupplungskomponente und die Lösung oder Suspension des Diazoniumsalzes mittels zweier Hochdruckpumpen durch zwei sich gegenüberstehende Düsen frontal aufeinander gespritzt. Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Dreistrahlreaktor, bei dem beispielsweise mittels einer Hochdruckpumpe die Lösung oder Suspension des Diazoniumsalzes durch eine Düse und mittels einer zweiten Hochdruckpumpe die Lösung oder die Suspension der Kupplungskomponente durch zwei Düsen auf den gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt werden.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Lösung oder Suspension des Diazoniumsalzes durch 1, 2 oder mehrere Düsen, bevorzugt durch eine Düse, und unabhängig davon die Lösung oder Suspension der Kupplungskomponente durch 1, 2 oder mehrere Düsen, bevorzugt durch 1, 2 oder 3 Düsen, auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt.

[0014] Die Düse der Lösung oder Suspension des Diazoniumsalzes und die der Lösung oder Suspension der Kupplungskomponente können unterschiedliche Durchmesser haben. Zweckmäßigerweise hat die Düse, durch die das Diazoniumsalz gespritzt wird, den 0,2-fachen bis 5-fachen, bevorzugt den 0,3-fachen bis 3-fachen, Durchmesser im Vergleich zu der Düse, durch die die Kupplungskomponente gespritzt wird.

[0015] Die Temperaturen der Reaktanden betragen normalerweise von -10 bis +90°C, bevorzugt von -5 bis +80°C, insbesondere von 0 bis 70°C. Es kann auch über dem Siedepunkt des flüssigen Mediums unter Druck gearbeitet werden.

[0016] Falls erforderlich, kann mit dem eingeleiteten Gas oder der verdampfenden Flüssigkeit, die für die Aufrechterhaltung der Gasatmosphäre im Gehäuseinneren verwendet wird, gekühlt werden. Es kann auch über eine zusätzliche Bohrung im Gehäuse eine verdampfende Kühlflüssigkeit oder ein Kühlgas in den Reaktorraum eingeleitet werden. Dabei kann der Aggregatzustand des Kühlmediums temperatur- und/oder druckbedingt sein. Es kann sich beispielsweise um Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere, inerte Gase oder Flüssigkeiten mit geeignetem Siedepunkt unter erhöhtem Druck handeln. Dabei ist es möglich, dass der Übergang des Kühlmediums vom flüssigen in den gasförmigen Zustand im Reaktor selbst dadurch stattfindet, dass die bei der Reaktion fre werdende Wärme den Wechsel des Aggregatzustandes bewirkt. Es ist auch möglich, dass die Verdunstungskälte eines sich entspannenden Gases zur Kühlung genutzt wird.

Das den Reaktorraum umschließende Gehäuse kann auch thermostatisierbar ausgelegt werden und zur Kühlung verwendet werden; oder das Produkt kann nach Austritt aus dem Gehäuse gekühlt werden. Es kann beispielsweise der Druck im Reaktorraum mittels eines Druckhalteventils eingestellt und gehalten werden, so dass das verwendete Gas in flüssigem oder über- oder unterkritischem Zustand vorliegt. So kann beispielsweise die Verdunstungskälte eines Gases genutzt werden.

Wenn bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden soll, kann die für die Erwärmung erforderliche Energie vor dem Austritt aus den Düsen den Reaktanden, beispielsweise in den zuführenden Leitungen, oder über das thermostatisierbare Gehäuse oder über das eingeleitete Gas zugeführt werden. Die gewählte Temperatur kann grundsätzlich wegen der hohen Drücke in den Hochdruckanlagen auch erheblich über dem Siedepunkt des flüssigen Mediums liegen. Als flüssiges Medium kommen daher auch solche in Frage, die bei der Temperatur der Reaktion im Gehäuseinneren unter Normaldruck als Gase vorliegen. Die Reaktanden können auch unterschiedliche Temperaturen haben.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für alle durch Azokupplungsreaktion herstellbaren Azofarbstoffe, beispielsweise für Azopigmente aus der Reihe der Monoazopigmente, Disazopigmente, β -Naphthol- und Naphthol-AS-Pigmente, verlackten Azopigmente, Benzimidazolpigmente, Disazokondensationspigmente und Metallkomplexazopigmente; und für Azofarbstoffe aus der Reihe der kationischen, anionischen und nichtionischen Azofarbstoffe, insbesondere Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffe, Formazan- und andere Metallkomplexazofarbstoffe und Anthrachinonazofarbstoffe.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft auch die Herstellung von Vorstufen der eigentlichen Azofarbstoffe durch Azokupplungsreaktion. Beispielsweise können mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens Vorstufen für verlackte Azofarbstoffe, d.h. verlackbare Azofarbstoffe, für Disazokondensationspigmente, d.h. über eine bifunktionelle Gruppe verknüpfbare Monoazofarbstoffe oder beispielsweise über eine Säurechlorid-Zwischenstufe erweiterbare Disazofarbstoffe, für Formazanfarbstoffe, oder andere schwarmmetallhaltige, beispielsweise kupfer-, chrom-, nickel- oder kobalthaltige Azofarbstoffe, d.h. mit Schwarmmetallen komplexierbare Azofarbstoffe, hergestellt werden (siehe auch "The Chemistry of Synthetic Dyes", K. Venkataraman, Academic Press).

[0019] Bei den Azofarbstoffen handelt es sich besonders um die Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Reaktivfarb-

EP 1 195 411 A1

stoffe sowie der sauren Wollfarbstoffe oder substantiven Baumwollfarbstoffe der Azoreihe. Als Azofarbstoffe kommen vorzugsweise metallfreie und metallisierbare Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffe, und Azofarbstoffe, die eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthalten, in Betracht.

[0020] Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Azofarbmitteln bzw. bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Vorstufen von Azofarbmitteln handelt es sich im Falle der Azopigmente insbesondere um C.I. Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 97, 98, 106, 111, 113, 114, 120, 126, 127, 150, 151, 154, 155, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 191, 194, 188, 213; Pigment Orange 5, 13, 34, 36, 38, 60, 62, 72, 74; Pigment Red 2, 3, 4, 8, 9, 10, 12, 14, 22, 38, 48:1-4, 49:1, 52:1-2, 53:1-3, 57:1, 60, 60:1, 68, 112, 137, 144, 146, 147, 170, 171, 175, 176, 184, 185, 187, 188, 208, 210, 214, 242, 247, 253, 256, 262, 266; Pigment Violet 32; Pigment Brown 25; gegebenenfalls um deren Vorstufen, die durch Azokupplungsreaktion hergestellt werden.

[0021] Im Falle der Azofarbstoffe handelt es sich insbesondere um C.I. Reactive Yellow 15, 17, 23, 25, 27, 37, 39, 42, 57, 82, 87, 95, 111, 125, 142, 143, 148, 160, 161, 165, 168, 176, 181, 205, 206, 207, 208; Reactive Orange 7, 11, 12, 13, 15, 16, 30, 35, 64, 67, 69, 70, 72, 74, 82, 87, 91, 95, 96, 106, 107, 116, 122, 131, 132, 133; Reactive Red 2, 21, 23, 24, 35, 40, 49, 55, 56, 63, 65, 66, 78, 84, 106, 112, 116, 120, 123, 124, 136, 141, 147, 152, 158, 159, 174, 180, 181, 183, 184, 190, 197, 200, 201, 218, 225, 228, 235, 238, 239, 242, 243, 245, 264, 265, 268, 269, 269; Reactive Violet 2, 5, 6, 23, 33, 36, 37; Reactive Blue 19, 28, 73, 89, 98, 104, 113, 120, 122, 158, 184, 193, 195, 203, 213, 214, 225, 238, 264, 265, 267; Reactive Green 32; Reactive Brown 11, 18, 19, 30, 37; Reactive Black 5, 13, 14, 31, 38, 49; Disperse Yellow 3, 23, 60, 211, 241; Disperse Orange 1:1, 3, 21, 25, 29, 30, 45, 53, 56, 80, 66, 138, 149; Disperse Red 1, 13, 17, 50, 58, 65, 82, 108, 134, 136, 137, 151, 167, 167:1, 169, 177, 324, 343, 349, 368, 376; Disperse Blue 79, 102, 125, 130, 165, 165:1, 165:2, 287, 319, 367; Disperse Violet 40, 93, 93:1, 95; Disperse Brown 1, 4:1; Basic Yellow 19; Basic Red 18, 18:1, 22, 23, 24, 46, 51, 54, 115; Basic Blue 41, 149; Mordant Yellow 8, 30; Mordant Red 7, 28, 30, 94; Mordant Blue 9, 13, 49; Mordant Brown 15; Mordant Black 7, 8, 9, 11, 17, 65; Acid Yellow 17, 19, 23, 25, 59, 99, 104, 137, 151, 155, 169, 197, 219, 220, 230, 232, 240, 242, 246, 262; Acid Orange 7, 67, 74, 94, 95, 107, 108, 116, 162, 168; Acid Red 1, 14, 18, 27, 52, 127, 131, 151, 154, 182, 183, 194, 195, 211, 249, 251, 252, 260, 299, 307, 315, 316, 337, 360, 361, 405, 407, 414, 425, 426, 439, 446, 447; Acid Blue 113, 156, 158, 183, 189, 229, 317, 351; Acid Green 73, 109; Acid Brown 172, 194, 226, 289, 298, 413, 415; Acid Black 24, 52, 60, 63, 63:1, 107, 140, 172, 207, 220; Direct Yellow 27, 28, 44, 50, 109, 110, 137, 157, 166, 169; Direct Orange 102, 106; Direct Red 16, 23, 79, 80, 81, 83, 83:1, 84, 89, 212, 218, 227, 239, 254, 262, 277; Direct Violet 9, 47, 51, 56, 95; Direct Blue 71, 78, 94, 98, 225, 229, 244, 280, 301, 312; Direct Green 26, 28, 59; Direct Black 19, 22, 51, 56, 112, 113, 122; gegebenenfalls um deren Vorstufen, die durch Azokupplungsreaktion hergestellt werden.

[0022] Zweckmäßigerweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Reaktanden als wässrige Lösungen oder Suspensionen und vorzugsweise in äquivalenten Mengen dem Mikrojetreaktor zugeführt.

[0023] Die Azokupplungsreaktion erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung oder Suspension, es können aber auch organische Lösemittel, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser eingesetzt werden, beispielsweise Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Pentanol, wie n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, Hexanol, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanol, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, oder Glycerin; Polyglykole, wie Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole; Ether, wie Methylisobutylether, Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan; Glykolether, wie Monomethyl- oder Monoethylether des Ethylen- oder Propylenglykols, Diethylenglykol-monomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Butylglykole oder Methoxybutanol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methyläthylketon oder Cyclohexanon; aliphatische Säureamide, wie Formamid, Dimethylformamid, N-Methylacetamid oder N,N-Dimethylacetamid; Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; oder cyclische Carbonsäureamide, wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Ester, wie Carbonsäure-C1-C6-alkylester, wie Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder Propionsäurepropylester; oder Carbonsäure-C₇-C₈-glykolester; oder Glykoletheracetate, wie 1-Methoxy-2-propylacetat; oder Phthalsäure- oder Benzoesäure-C1-C6-alkylester, wie Benzoesäureethylester; cyclische Ester, wie Caprolacton; Nitrile, wie Acetonitril oder Benzonitril; aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Benzol; oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro oder Halogen substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Brombenzol; oder andere substituierte Aromaten, wie Benzoesäure oder Phenol; aromatische Heterocyklen, wie Pyridin, Morpholin, Picolin oder Chinolin; sowie Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, Dimethylsulfoxid und Sulfolan eingesetzt. Die genannten Lösemittel können auch als Mischungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden mit Wasser mischbare Lösemittel eingesetzt.

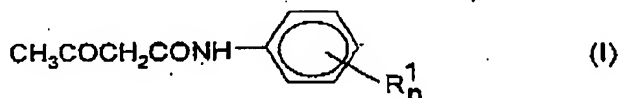
[0024] Als Reaktanden für die Azokupplungsreaktion werden Diazoniumsalze von aromatischen oder heteroaromatischen Aminen eingesetzt, wie beispielsweise Anilin, 2-Nitroanilin, Anthranilsäuremethylester, 2,5-Dichloranilin, 2-Methyl-4-chloranilin, 2-Chloranilin, 2-Trifluormethyl-4-chloranilin, 2,4,5-Trichloranilin; 3-Amino-4-methylbenzamid, 2-Methyl-5-chloranilin, 4-Amino-3-chloro-N'-methylbenzamid, o-Toluidin, o-Dianisidin, 2,2',5,5'-Tetrachlorbenzidin, 2-Amino-5-methylbenzolsulfonsäure und 2-Amino-4-chloro-5-methylbenzolsulfonsäure.

EP 1 195 411 A1

[0025] Von besonderem Interesse für Azopigmente sind folgende Aminkomponenten: 4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 4-Chloro-2-nitro-phenylamin, 3,3'-Dichloro-biphenyl-4,4'-diamin, 3,3'-Dimethyl-biphenyl-4,4'-diamin, 4-Methoxy-2-nitro-phenylamin, 2-Methoxy-4-nitro-phenylamin, 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-phenyl-benzensulfonamid, 5-Amino-isophthalsäuredimethylester, Anthranilsäure, 2-Trifluoromethyl-phenylamin, 2-Amino-terephthalsäuredimethylester, 1,2-Bis-(2-Amino-phenoxy)-ethan, 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzensulfonsäure, 2-Methoxyphenylamin, 4-(4-Amino-benzoylamino)-benzamid, 2,4-Dinitro-phenylamin, 3-Amino-4-chloro-benzamid, 3-Amino-4-chloro-benzoesäure, 4-Nitrophenylamin, 2,5-Dichloro-phenylamin, 4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 2-Chloro-4-nitro-phenylamin, 2-Methyl-5-nitro-phenylamin, 2-Methyl-4-nitro-phenylamin, 2-Methyl-5-nitro-phenylamin, 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzen-sulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1-sulfonsäure, 2-Amino-5-chloro-4-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-5-chloro-4-methyl-benzensulfonsäure, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure, 2,4,5-Trichloro-phenylamin, 3-Amino-4-methoxy-N-phenyl-benzamid, 4-Amino-benzamid, 2-Amino-benzoesäuremethylester, 4-Amino-5-methoxy-2,N-dimethyl-benzensulfonamid, 2-Amino-N-(2,5-dichloro-phenyl)-terephthalsäuremonomethylester, 2-Amino-benzoesäurebutylester, 2-Chloro-5-trifluoromethyl-phenylamin, 4-(3-Amino-4-methyl-benzoylamino)-benzensulfonsäure, 4-Amino-2,5-dichloro-N-methyl-benzensulfonamid, 4-Amino-2,5-dichloro-N,N-dimethyl-benzensulfonamid, 6-Amino-1H-chinazolin-2,4-dion, 4-(3-Amino-4-methoxy-benzoylamino)-benzamid und 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-methyl-benzensulfonamid, 5-Aminobenzimidazol, 6-Amino-7-methoxy-1,4-dihydro-chinoxalin-2,3-dion, 3-Amino-4-methyl-benzoesäure-(2-chlorethylester), 3-Amino-4-chlor-benzoesäure-Isopropylester, 3-Amino-4-chlor-benzotrifluorid, 3-Amino-4-methyl-benzoesäure-n-propylester, 2-Amino-naphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-4,6,8-trisulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-2-hydroxybenzol-5-sulfonsäure, 1-Amino-4-acetylaminobenzol-2-sulfonsäure, 2-Aminoanisol, 2-Aminomethoxybenzol-ω-methansulfonsäure, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure, o-Anisidin-5-sulfonsäure, [2-(3-Amino-4,4-dimethoxy-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester und [2-(1-Methyl-3-amino-4-methoxy-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester.

[0026] Von besonderem Interesse für Azofarbstoffe sind folgende Aminkomponenten: [2-(4-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester, [2-(4-Amino-5-methoxy-2-methyl-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester, [2-(4-Amino-2,5-dimethoxy-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester, [2-(4-(5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl)-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester, [2-(3-Amino-4-methoxy-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester und [2-(3-Amino-benzensulfonyl)-ethyl]schwefelsäureester.

[0027] Von besonderem Interesse für Azopigmente sind folgende Kupplungskomponenten: Acetessigsäurearylide der allgemeinen Formel (I),



In welcher

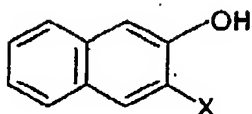
n eine Zahl von 0 bis 3 bedeutet, und

R¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl; eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, wie Methoxy oder Ethoxy; eine Trifluor-methylgruppe; eine Nitrogruppe; ein Halogenatom wie Fluor, Chlor oder Brom; eine Brom; eine NHCOCH₃-Gruppe; eine SO₃H-Gruppe; eine SO₂NR¹⁰R¹¹-Gruppe, in der R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten; eine COOR¹⁰-Gruppe, in der R¹⁰ die vorstehend genannte Bedeutung hat; oder eine COONR¹²R¹³-Gruppe sein kann, in der R¹² und R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht, wobei der Phenylring durch ein zwei oder drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Halogen, COOR¹⁰, wobei R¹⁰ die oben genannte Bedeutung hat, COONR¹⁰R¹¹, wobei R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und die vorstehend genannte Bedeutung haben, substituiert sein kann,

wobei bei n > 1 R¹ gleich oder verschieden sein kann;

[0028] 2-Hydroxynaphthaline der allgemeinen Formel (II),

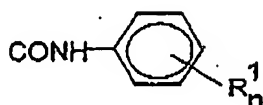
EP 1 195 411 A1



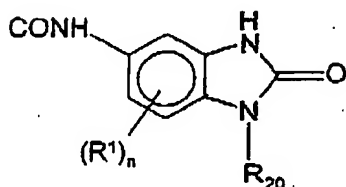
(II)

in welcher

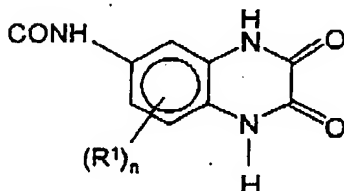
X für Wasserstoff, für eine COOH-Gruppe oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (III), (VI) oder (VII) steht;



(III)



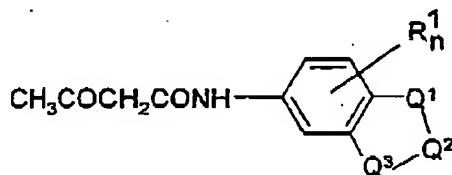
(VI)



(VII)

in welcher n und R¹ wie oben definiert sind; und
R²⁰ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;[0029] Bisacetoacetylierte Diaminophenyle und -biphenyle, N,N'-Bis(3-hydroxy-2-naphthoyl)-phenyldiamine, wobei der Phenyl- oder Biphenylring unsubstituiert oder mit 1, 2, 3 oder 4 gleichen oder verschiedenen Resten CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, NO₂, F, Cl, CF₃ substituiert sein können;

[0030] Acetessigsäurearylide von zweikernigen Heterocyclen der allgemeinen Formel (IV),



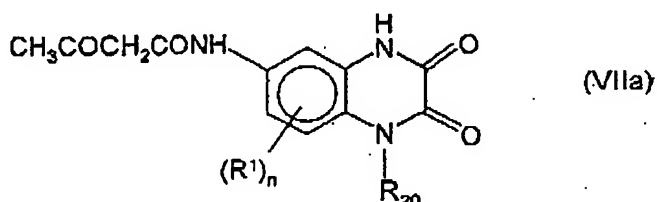
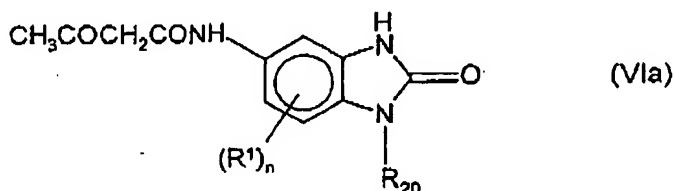
(IV)

in welcher n und R¹ wie oben definiert sind,Q¹, Q² und Q³ gleich oder verschieden sein können und N, NR², CO, N-CO, NR²-CO, CO-N, CO-NR², CH, N-CH,

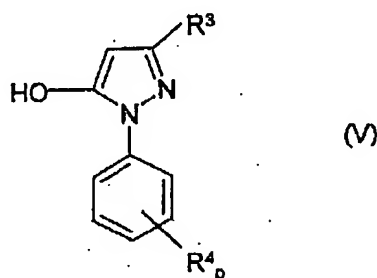
EP 1 195 411 A1

R^2 NR^2-CH , $CH-N$, $CH-NR^2$, CH_2 , $N-CH_2$, NR^2-CH_2 , CH_2-N , CH_2-NR^2 oder SO_2 , bedeuten, wobei für ein Wasserstoffatom; für eine C_1-C_4 -Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl; oder für eine Phenylgruppe steht, die unsubstituiert oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Cyano ein oder mehrfach substituiert sein kann,

mit der Maßgabe, dass die Kombination von Q^1 , Q^2 und Q^3 mit den zwei Kohlenstoffatomen des Phenylrings einen gesättigten oder ungesättigten, fünf oder sechsgliedrigen Ring ergibt; bevorzugt Acetessigsäurearylide der allgemeinen Formel (VIa) und (VIIa),



wobei R^1 und n wie vorstehend definiert und R^{20} Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist; sowie Pyrazolone der allgemeinen Formel (V),



in welcher

- R^3 eine Gruppe CH_3 , $COOCH_3$ oder $COOC_2H_5$,
 R^4 eine Gruppe CH_3 , SO_3H oder ein Chlor-Atom, und
 p eine Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

wobei bei $p > 1$ R^4 gleich oder verschieden sein kann.

- [0031] Von besonderem Interesse für Azofarbstoffe sind folgende Kupplungskomponenten: 4-[5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl]-benzonsulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1,5-disulfonsäure, 5-Methoxy-2-methyl-4-[3-oxo-butirylamino]-benzonsulfonsäure, 2-Methoxy-5-methyl-4-[3-oxo-butirylamino]-benzonsulfonsäure, 4-Acetyl-amino-2-amino-benzonsulfonsäure, 4-[4-Chloro-6-(3-sulfo-phenylamino)-1,3,5-triazin-2-yl-amino]-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfon-

EP 1 195 411 A1

säure, 4-Acetylamino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 5-Hydroxy-1-[4-sulphophenyl]-1H-pyrazol-3-carbonsäure, 2-Amino-naphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Aminoanisol, 2-Aminomethoxybenzol- α -methansulfonsäure und 1,3,5-Trishydroxybenzol.

[0032] Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen können auch die in den konventionellen Verfahren verwendeten Hilfsmittel wie beispielsweise Tenside, pigmentäre und nichtpigmentäre Dispergiemittel, Füllstoffe, Stilmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistatmittel, Extender, Farbstoffe zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon eingesetzt werden.

Die Zugabe der Hilfsmittel kann zu einem beliebigen Zeitpunkt vor, während oder nach der Reaktion im Mikrojetreaktor erfolgen, auf einmal oder in mehreren Portionen. Dabei können die Hilfsmittel beispielsweise vor dem Einspritzen zu den Lösungen oder Suspensionen der Reaktanten, aber auch während der Reaktion in flüssiger, gelöster oder suspendierter Form mittels eines separaten Strahls durch Einspritzen in den Kollisionspunkt zugegeben werden.

Die Gesamtmenge der zugegebenen Hilfsmittel kann 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Azofarbstoff, betragen.

[0033] Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht. Bevorzugt sind solche Tenside oder Mischungen von Tensiden, die bei der Kollision nicht schäumen.

[0034] Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäurelauride, Fettsäure-N-methylauride, Fettsäureseithionate, Alkylphenylsulfonate, Alkylphenylsulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Fettsäureamidpolyglykolethersulfate, Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettalkoholpolyglykolethersulfosuccinate, Alkylsulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Seifen, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinharze und Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Besonders bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalisalze von Harzsäuren.

Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykolether, Fettamine, von Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser kationaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate, in Betracht.

Als nichtionogene Substanzen kommen beispielsweise Aminoxide, Fettalkoholpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykolethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykolether in Betracht.

[0035] Mit nichtpigmentären Dispergiemitteln sind Substanzen gemeint, die strukturell nicht durch chemische Modifikation von organischen Pigmenten abgeleitet sind. Sie werden als Dispergiemittel entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es können polymere Substanzen, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyimide, Polyacrylate, Polyisocyanate, Block-Copolymere daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert sein. Nichtpigmentäre Dispergiemittel können des Weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte aromatische, nicht von organischen Pigmenten abgeleitete Substanzen sein. Derartige nichtpigmentäre Dispergiemittel sind dem Fachmann bekannt und zum Teil im Handel erhältlich (z.B. Solsperse®, Avecla; Disperbyk®, Byk, Eka®, Eka). Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymere aus Olefinmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere, Kamdispergiemittel aus Polyester und Acrylpolymere, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether, oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispergiemittel. Dabei werden diese Grundstrukturen vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

[0036] Mit pigmentären Dispergiemitteln sind Pigmentdispersatoren gemeint, die sich von einem organischen Pig-

EP 1 195 411 A1

- ment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige Pigmentdispergatoren, von Naphthalen oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäuregruppenhaltige Pigmentdispergatoren, Sulfonamidgruppenhaltige Pigmentdispergatoren, Ethergruppenhaltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppenhaltige Pigmentdispergatoren.
- 5 [0037] Da das Einhalten eines gewünschten pH-Wertes während und nach der Reaktion oft entscheidend für die Qualität ist, können vor den Einspritzdüsen oder auch durch Einspritzen mittels eines separaten Strahls in den Kollisionspunkt Pufferlösungen zugeführt werden, vorzugsweise von organischen Säuren und deren Salzen, wie beispielsweise Ameisensäure/Formiat-Puffer, Essigsäure/Acetat-Puffer, Zitronensäure/Citrat-Puffer, oder von anorganischen Säuren und deren Salzen, wie beispielsweise Phosphorsäure/Phosphat-Puffer oder Kohlensäure/ Hydrogencarbonat- bzw. Carbonat-Puffer.
- 10 [0038] Es können für die Reaktanden, Hilfsmittel oder Pufferlösungen auch unterschiedliche Strahlweiten oder eine unterschiedliche Anzahl von Strahlen verwendet werden und damit beispielsweise erforderliche, unterschiedliche Volumenverhältnisse realisiert werden. Es ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, durch den Einsatz mehr als eines Diazoniumsalzes und/oder mehr als einer Kupplungskomponente Mischungen oder auch, im Falle von festen Produkten, Mischkristalle von Azofarbstoffen herzustellen. Dabei können die Reaktanden als Mischung oder getrennt eingespritzt werden.
- 15 [0039] Vorzugsweise wird das Azofarbstoffmittel direkt nach der Reaktion isoliert. Es ist aber auch möglich, eine Nachbehandlung (Finish) mit Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel durchzuführen, beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 250°C, gegebenenfalls auch unter Zusatz von Hilfsmitteln.
- 20 [0040] Es war überraschend und nicht vorhersehbar, dass die Herstellung von Azofarbstoffen durch den Zusammenprall von Strahlen in einem Mikrojetreaktor in dieser einfachen und technisch unkomplizierten Weise ohne ökologische Probleme möglich ist. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich universell zur Herstellung für in Form einer Suspension oder in Form einer Lösung anfallenden Azofarbstoffe. Die intensive und sehr schnelle Durchmischung der Reaktanden sorgt für einen schnellen und vollständigen Umsatz und damit für konstante und reproduzierbare Reaktionsbedingungen und die gewünschte Qualitätskonstanz. Verstopfungen, wie sie im Falle der bislang bekannten Mikroreaktoren bei Einsatz oder Auftreten von festen Substanzen eintreten, können sicher vermieden werden. Auch ist der scale-up einfach durchzuführen, da beispielsweise die üblicherweise auftretenden, drastischen Änderungen
- 25 der Oberflächen-Volumen-Verhältnisse oder der Durchmischungsverhältnisse nicht stattfinden.
- 30 [0041] Erfindungsgemäß hergestellte Azofarbstoffe, besonders die Azopigmente, eignen sich zum Färben von natürlichen oder synthetischen hochmolekularen organischen Materialien, wie beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Latices, Casein, Silikone und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.
- 35 Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Gießharze, Pasten, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Lasuren, Schäumen, Tuschen, Tinten, Beizen, Anstrichstoffen, Dispersionsfarben oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß erhaltenen Azofarbstoffe als Blends oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu färbende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbstoffe in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% ein. Mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Azopigmenten können beispielsweise die technisch
- 40 gängigen Einbrennlacke aus der Klasse der Alkyd-Melamin-Harzlacke, Acryl-Melamin-Harzlacke, Polyesterlacke, Highsolidacrylharzlacke, wässrige Lacke auf Polyurethanbasis sowie Zweikomponentenlacke auf Basis polyisocyanatvernetzbarer Acrylharze und insbesondere Automobil-Metallic-Lacke pigmentiert werden.
- 45 [0042] Die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbstoffe sind auch geeignet als Farbstoffe in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertönen (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.
- 50 [0043] Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.
- 55 [0044] Des Weiteren sind die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbstoffe geeignet als Farbstoffe in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

EP 1 195 411 A1

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

[0045] Außerdem sind die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbstoffe als Farbstoffe in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

[0046] Darüber hinaus sind die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbstoffe auch als Farbstoffe für Farbfilter, sowohl für die subtraktive als auch für die additive Farberzeugung, geeignet.

[0047] Die erfindungsgemäß hergestellten Azofarbstoffe, besonders die Azofarbstoffe, eignen sich zum Färben oder Bedrucken von Hydroxygruppen oder Stickstoffatome aufweisenden natürlichen organischen sowie synthetischen Substraten. Solche Substrate sind beispielsweise synthetische oder natürliche Fasermaterialien, ferner Ledermaterialien, die überwiegend natürliche oder regenerierte Cellulose oder natürliche oder synthetische Polyamide enthalten. Vorzugsweise eignen sie sich zum Färben und Bedrucken von Textilmaterial auf der Basis von Acetat-, Polyester-, Polyamid-, Polyacrylnitril-, PVC- und Polyurethanfasern sowie von Wolle oder insbesondere Baumwolle. Für diesen Zweck können die Farbstoffe auf die Textilmaterialien durch die gewöhnlichen Auszieh-, Klotz- oder Druckverfahren aufgebracht werden.

[0048] Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der vorliegenden Erfindung hergestellten Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger Alkydmelaminharzack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, ein Polyesterlack (PE) auf Basis von Celluloseacetobutyrat, ein High-Solid-Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwässrigen Dispersion (HS) sowie ein wässriger Lack auf Polyurethanbasis (PUR) ausgewählt.

Die Bestimmung der Farbstärke und des Farbtons erfolgte nach DIN 55986.

[0049] Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (mit base-Rheologie) wurde anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet:

- 5 dünnflüssig
- 4 flüssig
- 3 dickflüssig
- 2 leicht gestockt
- 1 gestockt

[0049] Nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentkonzentration wurde die Viskosität mit dem Viskosimeter nach Rosemann, Typ 301 der Firma Erichsen beurteilt.

Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüssen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530 (ASTM D 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt.

Die Bestimmung der Lösemittelechtheit erfolgte nach DIN 55976.

Die Bestimmung der Überlackierbarkeit erfolgte nach DIN 53221.

[0050] Im vorangegangenen Text und in den nachstehenden Beispielen beziehen sich Teile jeweils auf Gewichtsteile und Prozent jeweils auf Gewichtsprozent der so beschriebenen Substanzen.

Beispiel 1

[0051] Eine ca. 5%ige wässrige 3,3'-Dichlorbenzidintetrazolösung mit einer Temperatur von 0°C, hergestellt aus Bisdiazotierung von 253 Teilen 3,3'-Dichlorbenzidin in verdünnter HCl und Natriumnitrit) wird mit 26 bar durch die eine von zwei sich frontal gegenüberstehenden Düsen mit Durchmesser von jeweils 300 µm eines Zweistrahlmikrojetreaktors gepumpt. Durch die zweite Düse wird mit dem gleichen Druck eine ca. 5%ige wässrige Kuppelkomponentenlösung mit einer Temperatur von 10°C (hergestellt durch Lösen von 354 Teilen Acetessigalimid in verdünnter Natronlauge, gepuffert durch Zugabe von 164 Teilen Natriumacetat) gepumpt. Die Strahlen prallen frontal in einer Gasatmosphäre aufeinander. Die entstehende Pigmentsuspension wird durch einen Druckluftstrom von ca. 700 l/h ausgetragen, gleichzeitig dient der Druckluftstrom zur Aufrechterhaltung der Gasatmosphäre am Kollisionspunkt der Strahlen. Der Druckluftstrom tritt senkrecht zu den beiden Strahlen durch eine Öffnung im Reaktorgehäuse ein. Die Austrittsöffnung für die Druckluft und die Pigmentsuspension liegt auf der gegenüberliegenden Seite zur Eintrittsöffnung des Druckluftstroms.

Ca. 900 Teile der entstandenen Pigmentsuspension werden aufgefangen, auf 95°C erhitzt und 30 min bei 95°C gerührt. Nach Abkühlen auf 80°C wird filtriert, mit Wasser salzfrei gewaschen und der Presskuchen bei 15 h bei 95°C getrocknet und dann gemahlen. Man erhält 44 Teile Pigment Yellow 12.

EP 1 195 411 A1

[0052] Mit dem Pigment wird eine Offsetdruckfarbe mit einem handelsüblichen heatset Offsetfirnis auf Basis eines Hartharzes in Mineralöl hergestellt. Die Druckfarbe zeichnet sich im Vergleich zu einer Druckfarbe, die mit einem handelsüblichen Pigment Yellow 12 hergestellt wurde, durch deutlich höhere Farbstärke, bedeutend höhere Transparenz und höheren Glanz aus.

5

Beispiel 2

a) Diazonium-Salz-Lösung

10 [0053] 729 Teile 2,5-Dichloranilin werden in 2074,5 Teilen Wasser und 2177,8 Teilen wässriger Salzsäure 31 %ig bei Raumtemperatur 8 h gerührt. Durch Zugabe von 1500 Teilen Eis wird auf -10°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 770,4 Teile wässriger Natriumnitrit-Lösung 40 %ig schnell zugegeben und 1 h gerührt. Zur Klärung der Diazonium-Salz-Lösung werden 50 g Tonsil zugegeben und abgesaugt. Die Diazonium-Salz-Lösung wird mit Wasser auf 10 Liter Gesamtvolumen aufgefüllt.

15

b) Lösung der Kuppelkomponente

[0054] 1264,5 Teile Naphtol AS werden in eine 80°C warme Mischung aus 9000 Teilen Wasser und 1222,2 Teilen wässriger Natronlauge 33 %ig eingetragen und gelöst.

20

c) Azokupplung im Mikrojetreaktor

[0055] Die Azokupplung findet in dem Mikrojetreaktor statt, der in Beispiel 1 verwendet wurde. Dabei wird die Diazonium-Salz-Lösung mit 27 bar und die Lösung der Kuppelkomponente mit 31 bar durch die beiden Düsen aufeinander-gespritzt, der Druckluftstrom zum Austragen der entstehenden Pigmentsuspension beträgt ca. 700 l/h. Die entstandene Pigmentsuspension wird bei 40°C für ca. 1 h gerührt, dann filtriert und mit Wasser salzfrei gewaschen. Der Presskuchen wird bei 80°C getrocknet. Man erhält Pigment Red 2.

25

Mit dem Pigment wird eine Offsetdruckfarbe mit einem handelsüblichen heatset Offsetfirnis auf Basis eines Hartharzes in Mineralöl hergestellt. Die Druckfarbe zeichnet sich durch eine hohe Farbstärke, Transparenz und Helligkeit aus.

30

Beispiel 3

a) Diazonium-Salz-Lösung

35 [0056] 371 Teile 3-Amino-4-Methoxy-benzoesäureanilid werden in 4500 Teilen Wasser und 808,5 Teilen wässrige Salzsäure 31 %ig für 8 h angerührt. Nach Zugabe von 1000 Teilen Eis wird durch Zugabe von 260,7 Teilen wässriger Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert. Dann werden 11 Teile eines C16-C18-Fettsäureethoxylat mit 25 Ethylenoxid-einheiten und 200 Teile Natriumacetat wasserfrei zugeben und das Volumen mit Wasser auf 10 Liter gestellt.

40

b) Lösung der Kuppelkomponente

[0057] In 4000 Teile Wasser mit einer Temperatur von 85°C werden 600 Teile Naphtol AS-LC eingetragen und mit 502,5 Teilen wässriger Natronlauge 33 %ig gelöst. Es werden 11 Teile eines Methylanilid-Natriumsalzes auf Basis pflanzlicher Mischfettsäuren zugegeben und mit Wasser auf ein Volumen von 10 Litern und die Temperatur auf 65°C eingestellt.

45

c) Azokupplung im Mikrojetreaktor

[0058] Die Azokupplung findet in dem Mikrojetreaktor statt, der in Beispiel 1 verwendet wurde. Dabei wird die Diazonium-Salz-Lösung und die Lösung der Kuppelkomponente mit 43 bis 45 bar durch die beiden Düsen aufeinander-gespritzt, der Druckluftstrom zum Austragen der entstehenden Pigmentsuspension beträgt ca. 700 l/h. Die Temperatur der ausgetragenen Pigmentsuspension beträgt 35 bis 40°C. Die entstandene Pigmentsuspension wird bei ca. 40°C für ca. 15 min gerührt, dann filtriert und mit Wasser salzfrei gewaschen. Der Presskuchen wird bei 80°C getrocknet. Man erhält Pigment Red 146.

50

55 Mit dem Pigment wird eine Tiefdruckfarbe mit einem handelsüblichen Nitrocellulose-Tiefdruckfilmis auf Basis einer Collodiumwolle in Ethylacetat hergestellt.

Die Druckfarbe zeichnet sich im Vergleich zu einer Druckfarbe, die mit einem handelsüblichen Pigment Red 146 hergestellt wurde, durch wesentlich höhere Transparenz und merklich höheren Glanz aus.

EP 1 195 411 A1

Beispiel 4

a) Diazonium-Salz-Suspension

5 [0059] 287,3 Teile 2-Amino-4-chlor-5-methylbenzolsulfonsäure werden in 2600 Teilen Wasser und 174,2 Teilen wässrige Natronlauge 33 %ig bei 80°C gelöst, die Lösung wird filtriert. Nach Abkühlen auf 40°C werden 465,5 Teile wässrige Salzsäure 31 %ig zugegeben. Die Fällung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 227,7 Teilen wässriger Natriumnitrit-Lösung 40 %ig wird diazotiert. Mit Wasser wird das Volumen der Diazonium-Salz-Suspension auf ca. 8 Liter eingestellt.

10

b) Lösung der Kuppelkomponente

[0060] 429 Teile Pyrazolsäure werden in 2600 Teilen Wasser mit 194,2 Teilen wässriger Natronlauge 33 %ig gelöst. Mit Wasser wird das Volumen der Lösung der Kuppelkomponente auf ca. 8 Liter eingestellt, durch Einleiten von Dampf wird auf 53°C erwärmt, anschließend werden 553,8 Teile di-Natriumhydrogenphosphat 98%ig zugegeben.

15

c) Azokupplung im Mikrojetreaktor

[0061] Die Azokupplung findet in dem Mikrojetreaktor statt, der in Beispiel 1 verwendet wurde. Dabei wird die Diazonium-Salz-Suspension mit ca. 45 bar und die Lösung der Kuppelkomponente mit ca. 34 bar durch die beiden Düsen aufeinandergespritzt, der Druckluftstrom zum Austragen der entstehenden Pigmentsuspension beträgt ca. 1000 l/h. 1500 Teile der Pigmentsuspension werden auf 80°C erwärmt, mit wässriger Salzsäure 25%ig wird pH 2 gestellt und 15 Minuten gerührt. Es werden eine 80°C warme Lösung aus 0,82 Teilen Stearinsäure in 10 Teilen Wasser und 3 Tropfen wässriger Natronlauge 33 %ig und anschließend 30,92 Teile Calciumchlorid zugegeben. Nach 2 stündigem Rühren bei 80°C wird abgesaugt, erst mit salzsaurem Wasser mit pH 2 und dann mit Wasser gewaschen. Der Presskuchen wird bei 80°C getrocknet. Man erhält 31,6 Teile Pigment Yellow 191.

20

25

d) Konventionell hergestelltes Pigment Yellow 191

30

[0062] Die Diazonium-Salz-Suspension wird gemäß Beispiel 4a) hergestellt.

Die Lösung der Kuppelkomponente wird gemäß Beispiel 4b) hergestellt mit dem Unterschied, dass kein di-Natriumhydrogenphosphat zugegeben wird.

35

Die konventionelle Azokupplung wird so durchgeführt, dass in die vorgelegte, 40°C warme Lösung der Kuppelkomponente die Diazonium-Salz-Suspension zugetropft wird. Dabei wird bei Bedarf durch paralleles Zutropfen einer Lösung aus 70,7 Teilen di-Natriumhydrogenphosphat in 400 Teilen 80°C warmen Wasser in entstehende Pigmentsuspension der pH-Wert bei 6,3 gehalten. Nach vollständiger Zugabe der Diazonium-Salz-Lösung wird auf 80°C erwärmt, mit wässriger Salzsäure 25%ig pH 2,0 eingestellt, dann eine Lösung von 1,1 Teilen Stearinsäure in Wasser und wenigen Tropfen wässriger Natronlauge 33%ig und zuletzt 33,3 Teile Calciumchlorid zugegeben. Nach 2 stündigem Rühren bei 80°C wird abgesaugt, erst mit salzsaurem Wasser mit pH 2 und dann mit Wasser gewaschen. Der Presskuchen wird bei 80°C getrocknet.

40

Man erhält 41 Teile Pigment Yellow 191.

e) Prüfung in Weich-PVC

45

[0063] In einem handelsüblichen Weich-PVC-Prüfsystem wird mit den Pigmenten, hergestellt gemäß Beispiel 4 a und Beispiel 4 d, jeweils eine transparente PVC-Folie angefertigt. Das erfindungsgemäß nach Beispiel 4 c hergestellte Pigment liefert eine farbstarke, transparente, helle und reine PVC-Färbung. Das gemäß Beispiel 4 d konventionell hergestellte Pigment ist ungenügend dispergierbar, die PVC-Folie zeigt deutliche Stippen und ist farbschwächer.

50

Beispiel 5:

55

[0064] Eine ca. 3 %ige wässrige 3,3'-Dichlorbenzidintetrazolösung mit einer Temperatur von 10°C, hergestellt aus Bisdiazotierung von 253 Teilen 3,3'-Dichlorbenzidin in verdünnter HCl und Natriumnitrit) wird mit 25 bar durch die eine Düse des im Beispiel 1 verwendeten Mikrojetreaktors gepumpt, durch die zweite Düse wird mit dem gleichen Druck eine ca. 3 %ige wässrige Kuppelkomponentenlösung mit einer Temperatur von 20°C (hergestellt durch Lösen von 354 Teilen Acetessalgenlid in verdünnter Natronlauge, gepuffert durch Zugabe von 164 Teilen Natriumacetat) gepumpt. Der Druckluftstrom beträgt ca. 700 l/h.

EP 1 195 411 A1

Ca. 900 Teile der entstandenen Pigmentsuspension werden aufgefangen, auf 95°C erhitzt und 2 h bei 95°C gerührt. Nach Abkühlen auf 80°C wird filtriert, mit Wasser salzfrei gewaschen und der Presskuchen 15 h bei 95°C getrocknet und dann gemahlen. Man erhält 26 Teile Pigment Yellow 12.

5 Mit dem Pigment wird eine Offsetdruckfarbe mit einem handelsüblichen heatset Offsettinte auf Basis eines Hartharzes in Mineralöl hergestellt. Die Druckfarbe zeichnet sich im Vergleich zu einer Druckfarbe, die mit einem handelsüblichen Pigment Yellow 12 hergestellt wurde, durch deutlich höhere Farbstärke und höhere Transparenz und Glanz aus. Die mit Elektronenmikroskopie bestimmte Teilchengrößenverteilung zeigt für das mit dem Mikrojetreaktor hergestellte Pigment einen um ca. 30 % erniedrigten Mittelwert gegenüber dem handelsüblichen P.Y.12.

10

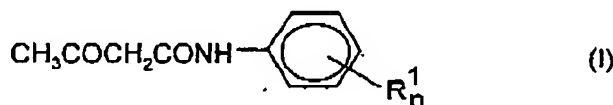
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Kupplungskomponenten einzeln oder in Mischung und ein oder mehrere kupplungsfähige Diazoniumsalze einzeln oder in Mischung in Form ihrer Lösungen oder als Suspensionen in einem Mikrojetreaktor durch Düsen in einem von einem Gehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt werden, wobei über eine Öffnung im Gehäuse in den Reaktorraum ein Gas oder eine verdampfende Flüssigkeit zur Aufrechterhaltung einer Gasatmosphäre im Reaktorraum eingeleitet wird, und die entstehende Lösung oder Suspension des Produkts und das Gas oder die verdampfte Flüssigkeit durch eine weitere Öffnung im Gehäuse durch Überdruck auf der Gaseintrittsseite oder durch Unterdruck auf der Produkt- und Gasaustrittsseite aus dem Reaktor entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungen oder Suspensionen unter einem Druck von mindestens 10 bar, vorzugsweise von 50 bar bis 5000 bar, in den Reaktorraum gespritzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Lösungen oder Suspensionen -10 bis +90°C, vorzugsweise -5 bis +80°C, beträgt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid ist.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Azofarbstoff ein Azopigment aus der Gruppe der Monoazopigmente, Disazopigmente, β -Naphthol- und Naphthol-AS-Pigmente, verlackten Azopigmente, Benzimidazolpigmente, Disazokondensationspigmente und Metallkomplexazopigmente ist.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Azofarbstoff ein Azofarbstoff aus der Gruppe der kationischen, anionischen und nichtionischen Azofarbstoffe, Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffe, Metallkomplexazofarbstoffe, Formazanfarbstoffe und Anthrachinonazofarbstoffe ist.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das kupplungsfähige Diazoniumsalz ein Diazoniumsalz einer Aminokomponente aus der Gruppe Anilin, 2-Nitroanilin, Anthranilsäuremethylester, 2,5-Dichloro-anilin, 2-Methyl-4-chloroanilin, 2-Trifluormethyl-4-chloroanilin, 2,4,5-Trichloroanilin; 3-Amino-4-methyl-benzamid, 4-Amino-3-chloro-N-methylbenzamid, o-Toluidin, o-Dianisidin, 2,2',5,5'-Tetrachlorbenzidin, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzolsulfonsäure, 4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 4-Chloro-2-nitro-phenylamin, 3,3'-Dichloro-biphenyl-4,4'-diamin, 3,3'-Dimethyl-biphenyl-4,4'-diamin, 4-Methoxy-2-nitro-phenylamin, 2-Methoxy-4-nitro-phenylamin, 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-phenyl-benzensulfonamid, 5-Amino-isophthalsäuredimethylester, Anthranilsäure, 2-Trifluormethyl-phenylamin, 2-Amino-terephthalsäuredimethylester, 1,2-Bis-(2-Amino-phenoxy)-ethan, 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzensulfonsäure, 2-Methoxyphenylamin, 4-(4-Amino-benzoylamino)-benzamid, 2,4-Dinitro-phenylamin, 3-Amino-4-chloro-benzamid, 3-Amino-4-chloro-benzoesäure, 4-Nitrophenylamin, 2,5-Dichloro-phenylamin, 4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 2-Chloro-4-nitro-phenylamin, 2-Methyl-5-nitro-phenylamin, 2-Methyl-4-nitro-phenylamin, 2-Methyl-5-nitro-phenylamin, 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzensulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1-sulfonsäure, 2-Amino-5-chloro-4-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-5-chloro-4-methyl-benzensulfonsäure, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure, 2,4,5-Trichloro-phenylamin, 3-Amino-4-methoxy-N-phenyl-benzamid, 4-Amino-benzamid, 2-Amino-benzoesäuremethylester, 4-Amino-5-methoxy-2,N-dimethyl-benzensulfonamid, 2-Amino-N-(2,5-dichloro-phenyl)-terephthalsäuremonomethyl ester, 2-Amino-benzoesäurebutylester, 2-Chloro-5-trifluormethyl-phenylamin, 4-(3-Amino-4-methyl-benzoylamino)-benzensulfonsäure, 4-Amino-2,5-dichloro-N-methyl-benzensulfonamid, 4-

EP 1 195 411 A1

Amino-2,5-dichloro-N,N-dimethyl-benzensulfonamid, 6-Amino-1H-chinazolin-2,4-dion, 4-(3-Amino-4-methoxy-benzoylamino)-benzamid, 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-methyl-benzensulfonamid, 6-Aminobenzimidazolon, 6-Amino-7-methoxy-1,4-dihydrochinoxalin-2,3-dion, 3-Amino-4-methyl-benzoesäure-(2-chlorestylester), 3-Amino-4-chlor-benzoesäure-isopropylester, 3-Amino-4-chlor-benzotrifluorid, 3-Amino-4-methyl-benzoesäure-n-propylester, 2-Amino-naphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-4,6,8-trisulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-2-hydroxybenzol-5-sulfonsäure, 1-Amino-4-acetylamino-benzol-2-sulfonsäure, 2-Aminoanisol, 2-Aminomethoxybenzol- α -methansulfonsäure, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure, o-Anisidin-5-sulfonsäure, [2-(3-Amino-1,4-dimethoxy-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester und [2-(1-Methyl-3-amino-4-methoxy-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester, [2-(4-Amino-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester, [2-(4-Amino-5-methoxy-2-methyl-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester, [2-(4-Amino-2,5-dimethoxy-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester, [2-(4-(5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl)-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester, [2-(3-Amino-4-methoxy-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester und [2-(3-Amino-benzensulfonyl)ethyl]-schwefelsäureester ist.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplungskomponente ein Acetessigsäurearylid der allgemeinen Formel (I),

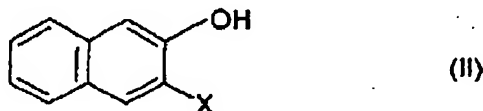


In welcher

n eine Zahl von 0 bis 3 bedeutet, und

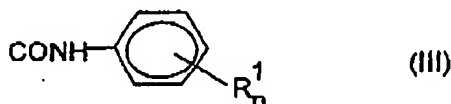
R¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe; eine C₁-C₄-Alkoxygruppe; eine Trifluormethylgruppe; eine Nitrogruppe; ein Halogenatom wie Fluor, Chlor oder Brom; eine NHCOCH₃-Gruppe; eine SO₃H-Gruppe; eine SO₂NR¹⁰R¹¹-Gruppe, in der R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten; eine COOR¹⁰-Gruppe; oder eine COONR¹²R¹³-Gruppe sein kann, in der R¹² und R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht, wobei der Phenylring durch ein zwei oder drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Halogen, COOR¹⁰, COONR¹⁰R¹¹, wobei R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind, substituiert sein kann,

wobei bei n > 1 R¹ gleich oder verschieden sein kann;
ein 2-Hydroxynaphthalin der allgemeinen Formel (II),

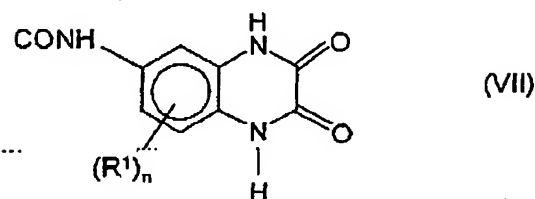
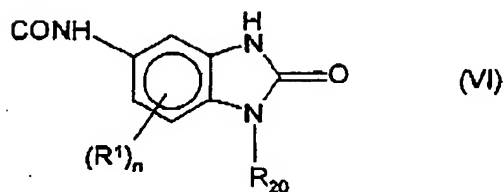


In welcher

X für Wasserstoff, für eine COOH-Gruppe oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (III), (VI) oder (VII) steht,

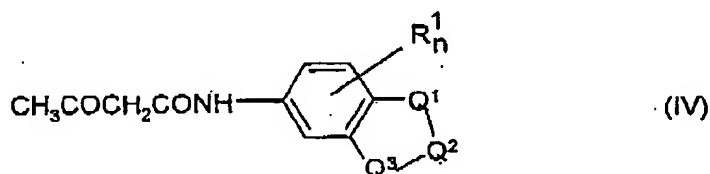


EP 1 195 411 A1



15

20 In welcher n und R¹ wie oben definiert sind; und
R²⁰ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeutet;
oder die Kupplungskomponente
ein bisacetoacetyliertes Diaminophenyl oder -biphenyl,
25 wobei der Phenyl- oder Biphenylring unsubstituiert oder mit 1, 2, 3 oder 4 gleichen oder verschiedenen Resten
CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, NO₂, F, Cl, CF₃ substituiert ist;
ein Acetessigsäurearylid von einem zweikernigen Heterocyclus der allgemeinen Formel (IV),



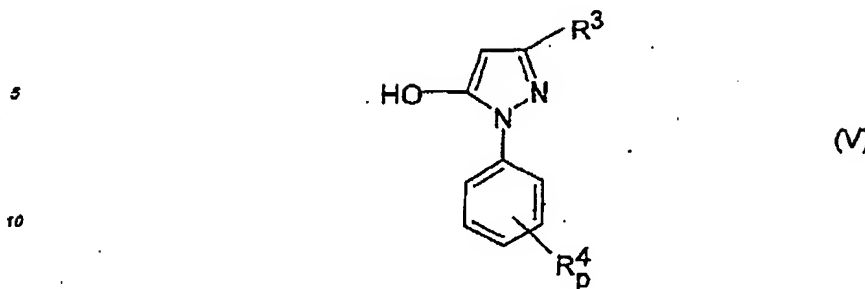
40 in welcher

Q¹, Q² und Q³ gleich oder verschieden sind und N, NR², CO, N-CO, NR²-CO, CO-N, CO-NR², CH, N-CH,
NR²-CH, CH-N, CH-NR², CH₂, N-CH₂, NR²-CH₂, CH₂-N, CH₂-NR² oder SO₂, bedeuten, wobei

45 R² für ein Wasserstoffatom; für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, oder für eine Phenylgruppe steht, die unsubstituiert oder
durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Cyano ein oder mehrfach substituiert ist, mit der
Maßgabe, dass die Kombination von Q¹, Q² und Q³ mit den zwei Kohlenstoffatomen des Phenylrings einen ge-
sättigten oder ungesättigten, fünf- oder sechsgliedrigen Ring ergibt;
50 oder ein Pyrazolon der allgemeinen Formel (V),

55

EP 1 195 411 A1



15 in welcher

R^3 eine Gruppe CH_3 , $COOCH_3$ oder $COOC_2H_5$,
 R^4 eine Gruppe CH_3 , SO_3H oder ein Chlor-Atom, und
 p eine Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

20

wobei, bei $p > 1$, R^4 gleich oder verschieden sein kann, oder die Kupplungskomponente eine Verbindung aus der Gruppe 4-[5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl]-benzensulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1,5-disulfonsäure, 5-Methoxy-2-methyl-4-[3-oxo-butyrylamino]-benzensulfonsäure, 2-Methoxy-5-methyl-4-[3-oxo-butyrylamino]-benzensulfonsäure, 4-Acetylamino-2-amino-benzensulfonsäure, 4-[4-Chloro-6-(3-sulfo-phenylamino)-[1,3,5]-triazin-2-yl-amino]-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 4-Acetylamino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure, 5-Hydroxy-1-[4-sulfo-phenyl]-1H-pyrazol-3-carbonsäure, 2-Amino-naphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Aminoanisol, 2-Aminomethoxybenzol- ω -methansulfonsäure und 1,3,5-Trihydroxybenzol ist.

30

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass verlackbare Azofarbmittel, zu Disazokondensationspigmenten verknüpfbare Monoazofarbmittel, zu Disazokondensationspigmenten erweiterbare Disazofarbmittel, oder mit Schwermetallen komplexierbare Azofarbmittel mittels Azokupplungsreaktion hergestellt werden.

35

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktanden als wässrige, wässrig-organische oder organische Lösungen oder Suspensionen, vorzugsweise als wässrige Lösungen oder Suspensionen dem Mikrojetreaktor zugeführt werden.

40

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass vor, während oder nach der Azokupplungsreaktion im Mikrojetreaktor 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Azofarbmittel, eines oder mehrerer Hilfsmittel aus der Gruppe der Tenside, nichtpigmentären und pigmentären Dispergiermittel, Füllstoffe, Stützmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistatmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren zugegeben werden.

45

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass vor den Einspritzdüsen der Kupplungskomponente und/oder dem Diazoniumsalz eine Pufferlösung zugegeben wird oder dass durch Einspritzen mittels eines separaten Strahls in den Kollisionspunkt eine Pufferlösung zugeführt wird.

50

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Kollisionspunkt der Strahlen in einem materialfernen Bereich des Reaktorraums liegt.

55

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Suspension des Diazoniumsalzes durch 1, 2 oder mehrere Düsen, bevorzugt durch eine Düse, und unabhängig davon die Lösung oder Suspension der Kupplungskomponente durch 1, 2 oder mehrere Düsen, bevorzugt durch 1, 2 oder 3 Düsen, auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt werden.

EP 1 195 411 A1

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Düsendurchmesser der Düse, durch die das Diazoniumsalz gespritzt wird, das 0,2-fache bis 5-fache, bevorzugt das 0,3-fache bis 3-fache, des Durchmessers der Düse beträgt, durch die die Kupplungskomponente gespritzt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 1 195 411 A1

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 12 2054

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Bezugs- Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	PENTH, B.: "NEW NON-CLOGGING MICROREACTOR FOR CHEMICAL PROCESSING AND NANO MATERIALS" PROCEEDINGS MICRO. TEC. VDE WORLD MICROTECHNOLOGIES CONGRESS; PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICROTECHNOLOGIES, Bd. 1, 2000, Seiten 401-405, XP001058349. * das ganze Dokument *	1,2,4,13-15	C09B41/00 C09B67/00 C09B67/20
D,A	EP D 244 686 A (BEHRINGER HARTMUT ET AL) 11. November 1987 (1987-11-11) * Ansprüche; Beispiele *	1,5-7,11	
D,A	DE 39 26 466 A (MESSERSCHMITT BOELKOW BLOHM) 14. Februar 1991 (1991-02-14) * Ansprüche *	1,5-7,11	
A	GB 1 507 595 A (BAYER AG) 19. April 1978 (1978-04-19) * Beispiele *	1,5-7,11	
A	EP D 446 731 A (BAYER AG) 18. September 1991 (1991-09-18) * Seite 2, Zeile 30 - Zeile 52; Beispiele *	1,5-7,11	
A	US 4 994 561 A (JOSWIG HANS P ET AL) 19. Februar 1991 (1991-02-19) * Beispiele *	1,4-7,11	
P,A	WO 01 59013 A (CLARIANT INT LTD) 16. August 2001 (2001-08-16) * Zusammenfassung *	1,4-7,11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21. Januar 2002	Patent Ketterer, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundlehren E: Erfindung, die jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument s: Mitglied der gleichen Patentfamilie, abgrenzendes Dokument	
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichttechnische Offenbarung P: Zwischenkriterium			

EPC FORM 1503 (09.01.2002)

EP 1 195 411 A1

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 2054

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 244686 A	11-11-1987	AU 595601 B2	05-04-1990
		AU 7240687 A	05-11-1987
		DE 3783646 D1	04-03-1993
		DK 223587 A	04-11-1987
		EP 0244686 A2	11-11-1987
		ES 2044859 T3	16-01-1994
		IN 169307 A1	28-09-1991
		JP 2518843 B2	31-07-1996
		JP 62263260 A	16-11-1987
		KR 9509539 B1	24-08-1995
		US 4920206 A	24-04-1990
DE 3926466 A	14-02-1991	DE 3926466 A1	14-02-1991
GB 1507595 A	19-04-1978	DE 2533603 A1	10-02-1977
		BE 844441 A1	24-01-1977
		BR 7604815 A	02-08-1977
		DK 333176 A	27-01-1977
		ES 450090 A1	16-07-1977
		FR 2319685 A1	25-02-1977
		IN 143348 A1	05-11-1977
EP 0446731 A	18-09-1991	DE 4008263 A1	19-09-1991
		DE 59105352 D1	08-06-1995
		EP 0446731 A2	18-09-1991
		JP 3138489 B2	26-02-2001
		JP 4222873 A	12-08-1992
		US 5541299 A	30-07-1996
		US 5502171 A	26-03-1996
US 4994561 A	19-02-1991	US 5578711 A	26-11-1996
		DE 3841038 A1	15-06-1989
		DE 3880105 D1	13-05-1993
WO 0159013 A	16-08-2001	EP 0320447 A2	14-06-1989
		DE 10005550 A1	23-08-2001
		WO 0159013 A1	16-08-2001
		US 2001029294 A1	11-10-2001

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.